

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
24. Oktober 2002 (24.10.2002)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
WO 02/083291 A1

(51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: B01J 19/00,  
C01B 3/32, 3/38, 3/48, 3/58

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/DE02/01184

(22) Internationales Anmeldedatum:  
2. April 2002 (02.04.2002)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:  
101 18 618.5 12. April 2001 (12.04.2001) DE  
101 37 188.8 31. Juli 2001 (31.07.2001) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von  
US): MIR-CHEM GMBH [DE/DE]; Mary-Astell-Strasse  
10, 28359 Bremen (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): PLATH, Peter, Jörg  
[DE/DE]; Daverden-Tegelhoff 10, 27229 Langwedel (DE).  
HASS, Ernst-Christoph [DE/DE]; Hauptstrasse 2, 14554  
Seddiner See (DE). BUHLERT, Magnus [DE/DE]; Ot-  
tostrasse 10, 28201 Bremen (DE).

(74) Anwalt: BITTNER, Thomas, L.; Boehmert & Boehmert,  
Meinekestrasse 26, 10719 Berlin (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT,  
AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CR, CU,  
CZ, DE, DK, DM, DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM,  
HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK,  
LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX,  
MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL,  
TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH,  
GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW),  
eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ,  
TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK,  
ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR),  
OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW,  
ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden  
Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen  
eintreffen

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen  
Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on  
Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe  
der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: DEVICE AND METHOD FOR THE CATALYTIC REFORMATION OF HYDROCARBONS OR ALCOHOLS

(54) Bezeichnung: VORRICHTUNG UND VERFAHREN ZUM KATALYTISCHEN REFORMIEREN VON KOHLENWASSER-  
STOFFEN ODER ALKOHOLEN

(57) Abstract: The invention relates to a device and a method for the catalytic reformation of hydrocarbons or alcohols to hydrogen in several intermediate reactions. The several intermediate reactions are carried out either individually, or in combination with at least two of the several intermediate reactions in a micro-reactor network, comprising micro-reactors and channels formed between said micro-reactors. Starting materials and/or reaction products of the several intermediate reactions are transported through at least a part of the channels between reaction chambers in the micro-reactors. Reaction progress of the several intermediate reactions in the micro-reactor network is controlled by means of process controllers for controlling process parameters.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren und eine Vorrichtung zum katalytischen Reformieren von Kohlenwasserstoffen oder Alkoholen zu Wasserstoff in mehreren Teilreaktionen. Die mehreren Teilreaktionen werden einzeln und/oder in Kombinationen von wenigstens zwei der mehreren Teilreaktionen in einem Mikroreaktornetzwerk mit Mikroreaktoren und zwischen den Mikroreaktoren ausgebildeten Kanälen ausgeführt werden, wobei durch wenigstens einen Teil der Kanäle Ausgangsstoffe und/oder Reaktionsprodukte der mehreren Teilreaktionen zwischen Reaktorräumen der Mikroreaktoren transportiert werden. Prozessverläufe der mehreren Teilreaktionen in dem Mikroreaktornetzwerk werden mit Hilfe von Prozesssteuermitteln zum Steuern von Prozessparametern gesteuert.



WO 02/083291 A1

## **Verfahren und Vorrichtung zum katalytischen Reformieren von Kohlenwasserstoffen oder Alkoholen**

Die Erfindung liegt auf dem Gebiet des katalytischen Reformierens von Kohlenwasserstoffen oder Alkoholen.

Die Verfügbarkeit von Wasserstoff bildet die Grundlage für den Einsatz von Brennstoffzellen in mobilen und stationären Anwendungen. Im Zuge des vermehrten Einsatzes der Brennstoffzellen, beispielsweise im Automobil, ist es sinnvoll, sich beim Betrieb der Energieerzeugungseinheiten des Automobils auf einen Energieträger, zum Beispiel Methanol, Benzin oder Dieselkraftstoff zu beschränken und nicht jede Energieerzeugungseinheit mit einem anderen Energieträger zu versorgen, beispielsweise einen Otto-Motor für die Fortbewegung, Diesel für die Heizungsanlage und Methanol für die Brennstoffzelle zur Klima- und Stromversorgung. Es gibt deshalb Bemühungen, die üblichen Kraftstoffe für die Erzeugung des Wasserstoffs für die Brennstoffzelle zu nutzen.

Die Reformierung von höheren Kohlenwasserstoffen oder Alkoholen ist ein industriell etabliertes Verfahren zur Erzeugung von Wasserstoff. Bei der Verwendung der Reformierung zum Erzeugen von Wasserstoff für die Brennstoffzelle sind die bekannten Aggregate heute jedoch noch recht groß und für den Einsatz in mobilen Geräten deshalb wenig geeignet. Ein weiteres Problem der Erzeugung von Wasserstoff für die Brennstoffzelle mit Hilfe der Reformierung von höheren Kohlenwasserstoffen oder Alkoholen ergibt sich aus der Kompliziertheit der bei der Reformierung ablaufenden chemischen Prozesse und einer hiermit verbundenen schwierig zu handhabenden Reaktionsführung. Bekannte Aggregate für die Reformierung der Kohlenwasserstoffe oder Alkohole sehen zur Handhabung der komplizierten Reaktionsprozesse aufwendige Regelungseinrichtungen vor und sind deshalb für einen Einsatz in mobilen Geräten, beispielsweise Automobilen, nicht geeignet.

Aufgabe der Erfindung ist es deshalb, ein verbessertes Verfahren und eine verbesserte Vorrichtung für die Reformierung von höheren Kohlenwasserstoffen oder Alkoholen, beispielsweise Benzin, Diesel, Methanol oder Methan zu schaffen, das (die) einer Wasserstoffherzeugung für eine Brennstoffzelle bei mobilen Geräten, insbesondere Fahrzeugen erleichtert.

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß durch ein Verfahren gemäß dem unabhängigen Anspruch 1 und eine Vorrichtung gemäß dem unabhängigen Anspruch 13 gelöst.

Das Vorsehen und die Nutzung des Mikroreaktornetzwerks mit Mikroreaktoren und -kanälen ermöglicht eine hohe Selektivität bei der Beeinflussung der einzelnen, kompliziert miteinander verbundenen Teilreaktionen bei der Reformierung von Kohlenwasserstoffen oder Alkoholen. Die geringen Abmessungen der Reaktionsräume in den Mikroreaktoren vereinfachen die Beherrschung und Steuerung der ablaufenden Reaktionen, so daß der gerätetechnische Aufwand vermindert ist.

Ein weiterer Vorteil besteht darin, daß das Mikroreaktornetzwerk als Vorrichtung zum Erzeugen von Wasserstoff insbesondere für nichtindustrielle Anwendungen geeignet ist, da der Platzbedarf im Vergleich zu bekannten (industriellen) Anlagen erheblich gesenkt wurde. Neben der Verwendung in mobilen Geräten kann der bei der Reformierung entstehende Wasserstoff beispielsweise auch in Brennstoffzellen für die Hausenergieversorgung genutzt werden.

Eine zweckmäßige Weiterbildung der Erfindung sieht vor, daß die Prozeßsteuermittel Regelventile  $V_{mj}$  ( $m = 1, 2, \dots; j = 2, 3, \dots$ ) in dem wenigstens einen Teil der Kanäle  $K_{mj}$  umfassen, und daß der Transport der Ausgangsstoffe und/oder der Reaktionsprodukte der mehreren Teilreaktionen  $T_k$  durch den wenigstens einen Teil der Kanäle  $K_{mj}$  mit Hilfe des Betätigens der Regelventile  $V_{mj}$  geregelt wird. Auf diese Weise kann der Strom von Ausgangsstoffen und/oder Reaktionsprodukten zwischen den Mikroreaktoren zur Optimierung der chemischen Reaktionen für verschiedene Anwendungsfälle optimiert werden.

Bei einer Weiterbildung der Erfindung ist vorgesehen, daß in einem oder allen Kanälen  $K_{mj}$  zumindest ein weiterer Reaktionsstoff und/oder eine weitere Menge eines oder aller Ausgangsstoffe eingespeist wird, um die Prozeßparameter mittels einer Vorvermischung zu steuern. Hierdurch kann der Reaktionsverlauf in den einzelnen Mikroreaktoren gezielt gesteuert werden. Beispielsweise kann das chemische Gleichgewicht einer Reaktion in einem der Mikroreaktoren durch Einspeisung des weiteren Reaktionsstoffs oder der weiteren Menge eines oder aller Ausgangsstoffe verschoben werden. So entsteht bei der selektiven Oxidation von CO zu CO<sub>2</sub> ein H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>-Gemisch, das unter Gleichgewichtsbedingungen (Wassergleichgewicht) der selektiven Oxidation entgegenwirkt. Wird nun über die Kanäle befeuchtete Luft eingespeist, kann das Wassergleichgewicht hierdurch in die bevorzugte Richtung verschoben werden. Die Einspeisung, bei der der weitere Reaktionsstoff zum Steuern der Prozeßparameter ein eingespeistes Gas ist, ist deshalb eine bevorzugte Ausführungsform.

Eine zweckmäßige Ausgestaltung der Erfindung sieht vor, daß die Prozeßparameter mit Hilfe der Prozeßsteuermittel gesteuert werden, um zumindest einen Teil der Teilreaktionen  $T_k$  fern

von einem Reaktionsgleichgewicht auszuführen. Hierdurch können Reaktionen in den Mikroreaktoren des Mikroreaktornetzwerks gezielt beeinflusst werden, um die gewünschten Reaktionsprodukte zu erhalten.

Eine Optimierung der chemischen Reaktionen bei der Reformierung von Kohlenwasserstoffen und Alkoholen zur Erzielung einer höheren Effektivität ist bei einer vorteilhaften Ausführungsform der Erfindung dadurch erreicht, daß in einem Reaktorraum  $RR_x$  ( $1 \leq x \leq p$ ) eines Mikroreaktors  $R_x$  ( $1 \leq x \leq n$ ) ein ergänzender Reaktionsstoff erzeugt, durch einen oder mehrere der Kanäle  $K_{mj}$  von dem Reaktorraum  $RR_x$  zu mindestens einem Reaktorraum  $RR_y$  ( $1 \leq y \leq p, x \neq y$ ) übertragen und in dem anderen Reaktorraum  $RR_y$  verarbeitet wird. Neben der auf diese Weise erreichten Rückkopplung von Reaktionsstoffen kann insbesondere das Rückkoppeln von Wärmeenergie zwischen verschiedenen Mikroreaktoren in dem Mikroreaktornetzwerk zur vorteilhaften Ausgestaltung der ablaufenden chemischen Reaktionen genutzt werden. So kann die bei exothermen Reaktionen entstehende Wärmeenergie zur Stimulierung bzw. Steuerung von endothermen Reaktionen in einem anderen Mikroreaktor zur autothermen Reaktionsführung genutzt werden.

In Verbindung mit der Reformierung von Kohlenwasserstoffen oder Alkoholen wird bevorzugt, daß der zusätzliche Reaktionsstoff Wasserdampf für eine Dampfreformierung in dem mindestens einen anderen Reaktorraum  $RR_y$  ist. Das Mikroreaktornetzwerk erlaubt es somit, daß einer der Mikroreaktoren gezielt für die Erzeugung ergänzender Reaktionsstoffe genutzt wird, die in einem oder mehrere anderen Mikroreaktoren zur Ausführung der dort ablaufenden chemischen Reaktionen genutzt werden.

Eine weitere Optimierung der Effizienz der bei der Reformierung ablaufenden chemischen Reaktionen ist bei einer bevorzugten Fortbildung der Erfindung dadurch erreicht, daß über wenigstens einen der Kanäle  $K_{mj}$  eine Rückkopplung eines Reaktionsprodukts von einem der Mikroreaktoren  $R_n$  auf einen anderen der Mikroreaktoren  $R_n$  ausgeführt wird.

Um bestimmte Zwischenprodukte in größerem Umfang zur Verfügung zu stellen, kann eine bevorzugte Weiterbildung der Erfindung vorsehen, daß in mehreren der Mikroreaktoren  $R_n$  eine der Teilreaktionen  $T_k$  parallel ausgeführt wird. Auf diese Weise kann die Umsetzung bestimmter Ausgangsstoffe gezielt vergrößert werden.

Zur gezielten Beeinflussung der in den Mikroreaktoren des Mikroreaktornetzwerks ablaufenden Teilreaktionen sieht eine zweckmäßige Ausgestaltung der Erfindung vor, daß die Prozeß-

steuermittel eine Temperaturregeleinrichtung umfassen, und daß die Reaktorräume RRp mit Hilfe der Temperaturregeleinrichtung getrennt voneinander beheizt und/oder gekühlt werden. Auf diese Weise ist eine individuelle Berücksichtigung der Temperatureigenschaften der Teilreaktionen in den Reaktorräumen RRp ermöglicht.

- 5 Eine vorteilhafte Weiterbildung der Erfindung kann vorsehen, daß die Mikroreaktoren Rn in einem Basisblock ausgebildet sind, und das der Basisblock zum Heizen und/oder Kühlen der Mikroreaktoren Rn mit Hilfe einer Basisblock-Temperaturregeleinrichtung vorgeheizt und/oder vorgekühlt wird. Hierdurch wird der Aufwand zum Einstellen einer vorgegebenen Ausgangstemperatur für die mehreren Mikroreaktoren des Mikroreaktornetzwerks minimiert.
- 10 Es kann eine Reaktionsumgebung geschaffen werden, die dem jeweiligen Anwendungsfall angepaßt ist.

Die abhängigen Vorrichtungsansprüche weisen die in Verbindung mit den zugehörigen Verfahrensansprüchen entsprechend auf.

- Die Erfindung wird im folgenden anhand von Ausführungsbeispielen unter Bezugnahme auf
- 15 eine Zeichnung näher erläutert. Hierbei zeigen:

- Figur 1 ein Mikroreaktornetzwerk zur katalytischen Reinigung eines Wasserstoffstroms mit Kohlenmonoxid;
- Figur 2 ein Mikroreaktornetzwerk mit fünf Mikroreaktoren zum Reformieren von Methanol;
- 20 Figur 3 das Mikroreaktornetzwerk nach Figur 2, wobei eine Reaktorkette zur selektiven CO-Oxidation nachgeschaltet ist;
- Figur 4 das Mikroreaktornetzwerk nach Figur 2, wobei ein Kanal zwischen den Mikroreaktoren R2 und R4 geschlossen ist;
- Figur 5 das Mikroreaktornetzwerk nach Figur 3, wobei ein Kanal zwischen den Mikroreaktoren R2 und R4 geschlossen ist;
- 25 Figur 6 ein weiteres Mikroreaktornetzwerk für die Dampfreformierung von Methan;
- Figur 7 eine schematische Darstellung einer Mikroreaktoreinrichtung von der Seite;
- Figur 8 eine Grundplatte der Mikroreaktoreinrichtung nach Figur 7 in Draufsicht;
- Figur 9 eine Kühlplatte der Mikroreaktoreinrichtung nach Figur 7 mit einer schematischen Darstellung eines Wärmeflusses  $\Phi$ ; und
- 30

Figur 10 eine Heizplatte der Mikroreaktoreinrichtung nach Figur 7 mit einer Heizschnur.

Figur 1 zeigt eine schematische Darstellung eines Mikroreaktornetzwerks mit mehreren Mikroreaktoren R1, ..., R4. Mit Hilfe des Mikroreaktornetzwerks wird eine hochselektive, mehrstufige, heterogene, katalytische Oxidation zum Überführen des in einem Wasserstoffgas enthalten Kohlenmonoxids (CO) in Kohlendioxid (CO<sub>2</sub>) ausgeführt, ohne daß dabei der Wasserstoff (H<sub>2</sub>) in nennenswertem Umfang ebenfalls oxidiert wird. Die Mikroreaktoren von R1-R4 weisen einen jeweiligen Reaktorraum RR1, ..., RR4 auf. Die Reaktorräume RR1-RR4 sind über Kanäle K12, K23 und K34 miteinander verbunden. Durch die Kanäle K12, K23 und K34 werden die Reaktionsstoffe zwischen den Reaktorräumen RR1-RR4 transportiert. Die Mikroreaktoren R1-R4 sind bevorzugt so gestaltet, wie dies in der internationalen Patentanmeldung PCT/DE 01/02509 beschrieben ist, so daß ein katalytischer Rohrreaktor gebildet ist, der von einem H<sub>2</sub>/CO-Gemisch durchströmt wird. Die Mikroreaktoren R1-R4 und die Kanäle K12, K23 und K34 sind in einem Basisblock 1 gebildet, in dem Heizdrähte 2 verlaufen, so daß der Basisblock 1 auf einer vorgegebenen Grundtemperatur gehalten werden kann. In den Reaktorräumen RR1-RR4 sind jeweils chemische Katalysatoren angeordnet, wie dieses in der internationalen Patentanmeldung PCT/DE 01/02509 offenbart ist.

Neben der Temperaturregelung für den Basisblock 1 mit Hilfe der Heizdrähte 2 können die Reaktorräume RR1-RR4 jeweils individuell beheizt werden, so daß ihre Temperatur über der Grundtemperatur des Basisblocks 1 liegen kann. Die Temperatur in den Reaktorräumen RR1-RR4 wird mit Hilfe eines jeweiligen Temperatursensors 4 gemessen. Die hierbei gemessenen Daten werden von den Temperatursensoren 4 abgegriffen, mit Hilfe einer Steuereinrichtung verarbeitet und zum Nachregeln der Temperatur über die individuelle Heizung der Reaktorräume RR1-RR4 genutzt.

In den Kanälen K12, K23 und K34 sind Gaseinlässe 5, 6 zum Einspeisen weiterer Gase vorgesehen. Auf diese Weise ist es möglich, vor jedem Reaktorraum RR1-RR4 zur Beeinflussung der ablaufenden chemischen Reaktionen Gase einzuspeisen. Bei der katalytischen Oxidation von CO in CO<sub>2</sub> werden über die Gaseinlässe 5, 6 einerseits befeuchtete Luft und andererseits ein H<sub>2</sub>/CO-Gemischgas eingespeist. Dieses entspricht einer gesteuerten Vorwärtsvermischung. Die Vorwärtsvermischung wird genutzt, um das gesamte Mikroreaktornetzwerk mit den Mikroreaktoren R1-R4 in einen Zustand fern vom Gleichgewicht zu bringen und zu halten, wodurch die Selektivität der katalytischen Oxidation von CO zu CO<sub>2</sub> in Gegenwart von H<sub>2</sub> beträchtlich gesteigert wird. Durch Zugabe befeuchteter Luft über die Gaseinlässe 5

und eine geeignete Wahl der Strömungsgeschwindigkeit kann die Einstellung der Gleichgewichtsbedingungen bei der Oxidation von CO zu CO<sub>2</sub> vermieden werden.

Die Reaktorräume RR1-RR4 sind vorzugsweise als flache Zylinder mit einem Durchmesser von etwa  $\leq 2$  cm und einer Höhe von etwa  $\leq 5$  mm ausgebildet. Die Reaktorräume RR1-RR4  
5 sind über die Kanäle K12, K23 und K34 linear miteinander verbunden. Die Kanäle K12, K23 und K34 weisen vorzugsweise eine Breite von etwa  $\leq 3$  mm und eine Höhe von etwa  $\leq 3$  mm auf. Hierdurch ergibt sich eine Gesamtgröße des Mikroreaktornetzwerks mit Abmessungen von nur einigen Zentimetern.

Mit Hilfe des in Figur 1 dargestellten Mikroreaktornetzwerks kann Kohlenmonoxid aus dem  
10 H<sub>2</sub>/CO-Gasgemisch mit hoher Selektivität in Gegenwart großer Mengen des Wasserstoffs katalytisch oxidiert werden. Der auf diese Weise gereinigte Wasserstoff ist als Brennstoff für Brennstoffzellen geeignet, da der CO-Gehalt in dem verbleibenden Gas unter 100 ppm liegt. Die Einhaltung der für die Reaktion erforderlichen Mikroreaktortemperatur ist wegen der geringen Abmessungen des Mikroreaktornetzwerks in dem Basisblock 1 mit den einzelnen Re-  
15 aktorräumen RR1-RR4 und den Kanälen K12, K23, K34 mit geringem Aufwand möglich. Bei Verwendung eines Basisblocks 1 aus Aluminium weist das Mikroreaktornetzwerk ein sehr geringes Gewicht auf. Die kompakte Bauweise des Mikroreaktornetzwerks unterstützt darüber hinaus einen sehr geringen Energieverbrauch beim Ausführen der katalytischen Oxidation von CO. Es kann vorgesehen sein, den Basisblock 1 aus Keramik, insbesondere als ge-  
20 schäumte Keramik zu bilden. Diese Ausführungsform hat den Vorteil, daß Keramik ein elektrisch nicht leitendes Material ist, wodurch das Einbringen der Heizdrähte 2 erleichtert wird.

Aufgrund der Ausgestaltung als Mikroreaktornetzwerk ist die in Figur 1 dargestellte Vorrichtung insbesondere für eine Verwendung in mobilen Brennstoffzellenaggregaten, bei-  
25 spielsweise in Fahrzeugen, geeignet.

In den Figuren 2 bis 6 sind Mikroreaktornetzwerke für eine katalytische Reformierung von Alkoholen oder höheren Kohlenwasserstoffen (KW) gezeigt. Im Unterschied zu dem Mikroreaktornetzwerk nach Figur 1, bei dem die Mikroreaktoren R1-R4 als lineare Kette hintereinander gekoppelt sind, bilden Mikroreaktoren R1, ..., R5 bei den Mikroreaktornetzwerken nach  
30 den Figuren 2 bis 6 eine komplexere Struktur, bei der ein Mikroreaktor mit mehreren anderen Mikroreaktoren verbunden sein kann und Rückkopplungen zwischen den Mikroreaktoren möglich sind.

Figur 2 zeigt ein Mikroreaktornetzwerk zum Ausführen einer Reformierung von Methanol. Der Ausgangsstoff Methanol wird in dem Mikroreaktor R1 eingebracht und verdampft. Über Kanäle K12 und K14 gelangt das verdampfte Methanol zu Mikroreaktoren R2 und R4. In dem Mikroreaktor R2 wird Methanol katalytisch zersetzt.

- 5 Der Mikroreaktor R4 ist über einen Kanal K24 mit dem Mikroreaktor R2, über einen Kanal K14 mit dem Mikroreaktor R1 und über einen Kanal K54 mit dem Mikroreaktor 5 verbunden. In dem Mikroreaktor R4 wird eine Wasser-Gas-Schift-Reaktion mit Vorvermischung durch Methanol (Methanol-Dampf-Reformierung) ausgeführt. Über den Kanal K14 gelangt das verdampfte Methanol in den Mikroreaktor R4. Die Produkte der katalytischen Zersetzung des
- 10 Methanols im Mikroreaktor R2, CO und H<sub>2</sub>, gelangen über den Kanal K24 zu dem Mikroreaktor 4. Zusätzlich wird überhitzter Wasserdampf, welcher in dem Mikroreaktor R5 aus Wasser erzeugt wird, dem Mikroreaktor R4 über den Kanal K54 zugeleitet.

- In dem Mikroreaktor R3 findet ebenfalls eine Wasser-Gas-Schift-Reaktion statt, im Vergleich zum Mikroreaktor R4 jedoch ohne Vorvermischung. Zu diesem Zweck ist der Mikroreaktor
- 15 R3 über einen Kanal K23 in Figur 1 mit dem Mikroreaktor R2 verbunden, so daß CO und H<sub>2</sub> zu dem Mikroreaktor R3 geleitet werden können. Über einen Kanal K53 gelangt überhitzter Wasserdampf in den Mikroreaktor R3. Ausgangsstoffe der Mikroreaktoren R4 und R3 sind jeweils CO, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>.

- Gemäß Figur 2 sind die Kanäle zwischen den Mikroreaktoren R1-R5 jeweils mit einem Regelventil V12, V13, V14, ... versehen, so daß ein Stofftransport durch die Kanäle zugelassen oder gesperrt werden kann. Die mit einem Pfeil versehenen Regelventile, beispielsweise V12
- 20 und V53, sind geöffnet, während die übrigen Regelventile, wie V25 und V15, geschlossen sind.

- Figur 3 zeigt den Mikroreaktor nach Figur 2, wobei der Kanal K24 gesperrt ist. Dieses bedeutet, daß bei dem Mikroreaktornetzwerk nach Figur 3 sowohl im Mikroreaktor R3 als auch
- 25 im Mikroreaktor R4 die Methanol-Dampf-Reformierung und die Wasser-Gas-Schift-Reaktion ohne Vorvermischung ausgeführt wird.

- Die in den Figuren 4 und 5 dargestellten Mikroreaktornetzwerke umfassen das Mikroreaktornetzwerk aus Figur 2 bzw. das Mikroreaktornetzwerk aus Figur 3. Zusätzlich zu den Mikroreaktornetzwerken nach den Figuren 2 und 3 ist bei den Mikroreaktornetzwerken in den Figuren
- 30 4 und 5 eine Reaktorkette mit Mikroreaktoren R6, R7 und R8 zur selektiven CO-Oxidation in



Gegenwart von Wasserstoff nachgeschaltet. Es handelt sich bei diesen Mikroreaktoren R6-R8 um eine dem Mikroreaktornetzwerk aus Figur 1 ähnliche lineare Reaktorkette, die hinzugefügt wurde, um den CO-Gehalt des Ausgangsgasgemisches der Reformierung zu vermindern. Über die Kanäle K36 und K46 gelangen die Ausgangsprodukte der Mikroreaktoren R3 und R4, CO, CO<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>, in den Mikroreaktor 6. Sowohl der Mikroreaktor 6 als auch die Mikroreaktoren R7 und R8 über einen Kanal 100 werden mit überhitztem Wasserdampf aus dem Mikroreaktor R5 und mit Luft, die durch den Wasserdampf befeuchtet wird, versorgt. Auf diese Weise soll der Einfluß des bei der selektiven Oxidation von CO zu CO<sub>2</sub> entstehenden H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>-Gasgemischs vermindert werden.

- 10 Figur 6 zeigt ein Mikroreaktornetzwerk mit Mikroreaktoren R1-R7 zum Ausführen einer Dampf-Reformierung von Methan. Die Dampf-Reformierung von Methan wird im wesentlichen in dem Teil des Mikroreaktornetzwerks ausgeführt, welcher die Mikroreaktoren R1-R5 umfaßt. Die Mikroreaktoren R6 und R7 sind zur Kohlenmonoxidreinigung als lineare Reaktorkette nachgeschaltet. Die Funktionsweise des Mikroreaktornetzwerks nach Figur 6 wird im  
15 folgenden am Beispiel von Methan erläutert, kann jedoch zur Dampf-Reformierung beliebiger Kohlenwasserstoffe (KW) angepaßt werden.

Das zu reformierende Methan wird in dem Mikroreaktor R1 eingebracht und vorerhitzt. Über den Kanal K13 gelangt das Methan dann in den Mikroreaktor R3, wo es katalytisch mit Wasserdampf gemischt wird, was zu einer partiellen Reformierung führt. Der Wasserdampf wird  
20 dem Mikroreaktor R3 über den Kanal K23 aus dem Mikroreaktor R2 zugeführt. Das partiell reformierte Methan wird dann über den Kanal K34 zu dem Mikroreaktor R4 transportiert. Hier wird die Reformierung bei erhöhter Temperatur fortgesetzt. Über den Kanal K24 gelangt Wasserdampf in den Mikroreaktor R4. Aus dem Mikroreaktor R4 gelangen dann die Reaktionsprodukte CO und H<sub>2</sub> als Gasgemisch zu dem Mikroreaktor R5. Hier wird wie in den Mikroreaktoren R6 und R7 befeuchtete Luft zum katalytischen Reinigen des Wasserstoffstroms  
25 zugesetzt.

Die Kohlenmonoxidreinigung, d.h. die selektive Oxidation von CO zu CO<sub>2</sub> in den Mikroreaktoren R5 bis R7 ist exotherm. Die hier entstehende Wärme wird an die Mikroreaktoren R1 bis R4 zurückgeführt, da die in diesen Mikroreaktoren ablaufenden Prozesse (in R3 und R4) endotherm sind und somit eine Energiezufuhr benötigen, insbesondere die Vorerhitzung des  
30 Methans im Mikroreaktor R1 und der Verdampfungsprozeß des Wassers im Mikroreaktor R2. Auf diese Weise wird zwar nicht eine vollständig autotherme Reaktionsführung gesichert, die Wärmebilanz aber so weit als möglich ausgeglichen.

Die Mikroreaktoren der Mikroreaktornetzwerke in den Figuren 2 bis 6 sind hinsichtlich der individuellen Größen- und Formgestaltung ähnlich zu den Mikroreaktoren aus dem Mikroreaktornetzwerk nach Figur 1. Auch die Kanäle zwischen den Mikroreaktoren bei den Mikroreaktornetzwerken nach den Figuren 2 bis 6 entsprechen hinsichtlich ihrer Ausgestaltung den Kanälen nach Figur 1. Es ist weiterhin vorgesehen, daß die Mikroreaktoren in den Figuren 2 bis 6 vorzugsweise in einem gemeinsamen Basisblock ausgebildet sind, der, wie in Verbindung mit Figur 1 beschrieben, auf eine Grundtemperatur erhitzt bzw. gekühlt werden kann. Um die einzelnen Mikroreaktoren individuell auf eine Temperatur oberhalb der Basistemperatur zu bringen, sind in dem Basisblock im Bereich der Mikroreaktoren jeweilige Heizeinrichtungen vorgesehen. Die jeweiligen Heizeinrichtungen können mit Steuereinrichtungen verbunden sein, die in Abhängigkeit von einer über einen Temperatursensor in dem zugehörigen Mikroreaktor gemessenen Temperatur die Heizeinrichtungen steuern. Im einfachsten Fall handelt es sich bei den jeweiligen Heizeinrichtungen um einen Heizdraht, der in dem Basisblock in der Nähe des zugehörigen Mikroreaktors angeordnet ist. Hierbei kann gezielt der Bereich der Mikroreaktoren erhitzt werden, in dem ein Katalysator angeordnet ist.

In Figur 7 ist eine Mikroreaktoreinrichtung 70 schematisch in einer Seitenansicht gezeigt. In zwei Grundplatten 71 bzw. 72 sind Mikroreaktoren und Kanäle (nicht dargestellt) gebildet, welche die Mikroreaktoren miteinander verbinden. Oberhalb und unterhalb der Grundplatten 71 bzw. 72 sind jeweilige Kühlplatten 73 bzw. 74 angeordnet. Über der Kühlplatte 73 und unter der Kühlplatte 74 ist jeweils eine Heizplatte 75 bzw. 76 vorgesehen, um die Mikroreaktoren in den Grundplatten 71, 72 auf einer vorgegebenen Grundtemperatur zu halten. Als Material für die Grund-, die Heiz- und die Kühlplatten können Werkstoffe mit geeigneter Wärmeleitfähigkeit eingesetzt werden. Bei der Mikroreaktoreinrichtung 70 werden vorzugsweise Metalle verwendet, nämlich für die Heiz- und die Kühlplatten 75, 76 bzw. 73, 74 Messing. Die Grundplatte 72, die das Katalysatormaterial aufnimmt, ist aus einem Chrom-Nickel-Stahl, der zweckmäßig mit den chemischen Katalysatoren beschichtet wird; die Grundplatte 71 ist vorzugsweise aus Kupfer, um eine optimale Leitfähigkeit zu erreichen.

Im Folgenden wird unter Bezugnahme auf die Figuren 8 bis 10 die Ausführung der Elemente der Mikroreaktoreinrichtung 70 näher beschrieben. Gemäß Figur 8 umfaßt die Grundplatte 71 ein Mikroreaktornetzwerk mit vierzehn Reaktorkammern RK1, ..., RK14, in welchen eine katalytische Reformierung von Methanol und eine anschließende CO-Reinigung durchgeführt werden. Die Grundplatte 71 weist eine Länge von einigen Zentimetern, vorzugsweise etwa

- 25 cm, und eine Breite von einigen Zentimetern, vorzugsweise etwa 7 cm auf. Der Abstand zwischen der Reaktorkammer RK1 und den Reaktorkammern RK13 bzw. RK14 beträgt etwa 16 cm. Der Abstand zwischen benachbarten Reaktorkammern, beispielsweise zwischen den Reaktorkammern RK3 und RK4 oder den Reaktorkammern RK7 und RK8 beträgt etwa 4 cm.
- 5 Die Grundplatte 72 ist in gleicher Weise wie die Grundplatte 71 gestaltet. Bei den Abmessungen handelt es sich um beispielhafte Angaben, die zur weiteren Miniaturisierung der Mikroreaktoreinrichtung 70 unterschritten werden können.

- Die Reaktorkammern RK1, ..., RK14 sind über Kanäle 80 verbunden. Jede der Reaktorkammern RK1-RK14 verfügt über eine eigene Heizung, die beispielsweise mittels Heizpatronen
- 10 realisiert wird, und über Sensoren zur Temperaturmessung, die als Thermoelemente ausgeführt sind. Die Mikroreaktorkammern RK1-RK14 sowie die Kanäle 80 zwischen ihnen entsprechen den Mikroreaktoren und den Kanälen des Mikroreaktornetzwerks nach den Figur 1.

- Mit Hilfe der Mikroreaktoreinrichtung 70 werden Methanol ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ) und Wasser ( $\text{H}_2\text{O}$ ) verdampft, anschließend in einem mehrstufigen Prozess mit Vorvermischung durch Methanol
- 15 und Wasser katalytisch zu einem Gemisch aus Wasserstoff ( $\text{H}_2$ ) und Kohlendioxid ( $\text{CO}_2$ ) umgesetzt (reformiert). Die in diesem Gasgemisch enthaltenen Anteile von Kohlenmonoxid ( $\text{CO}$ ) werden anschließend in einem weiteren mehrstufigen Prozess durch heterogene, katalytische Oxidation in Kohlendioxid umgesetzt, ohne daß hierbei der Wasserstoff in nennenswertem Umfang ebenfalls oxidiert wird.

- 20 In die Reaktorkammer RK1 wird flüssiges Methanol eingespritzt, und in die Reaktorkammer RK2 wird flüssiges Wasser eingespritzt. Über die Gaseinlässe 81 wird Luft in das System der Mikroreaktorkammern eingespeist und über die von den Gaseinlässen 81 ausgehende Kanäle in die Reaktorkammern RK9 bis RK14 weitergeführt. Das flüssige Methanol wird in der Reaktorkammer RK1 verdampft und über die von der Reaktorkammer RK1 ausgehenden Kanäle
- 25 in die Reaktorkammern RK3 bis RK6 weitergeleitet. Das flüssige Wasser wird in der Reaktorkammer RK2 verdampft und über die von der Reaktorkammer RK2 ausgehenden Kanäle in die Reaktorkammern RK3 bis RK14 geleitet.

- In den Reaktorkammern RK3 und RK4 wird jeweils die erste Stufe der Methanolreformierung (ohne Vorvermischung) ausgeführt. In den Reaktorkammern RK5 und RK6 findet die zweite
- 30 Stufe der Methanolreformierung statt, wobei Methanol und Wasser jeweils mit den Reaktionsprodukten aus den Reaktorkammern RK3 und RK4 ( $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}$ ) vorvermischt werden. Daher erfolgt in den Reaktorkammern RK5 und RK6 neben der Methanolreformierung bereits

eine partielle Wasser-Gas-Schift-Reaktion. Dies führt zu einer verbesserten Energiebilanz im Vergleich zu einer einstufigen Methanolreformierung, da die bei der exothermen Wasser-Gas-Schift-Reaktion frei werdende Wärme unmittelbar dem stark endothermen Reformierungsprozess zugeführt wird.

- 5 Die Reaktionsprodukte aus den Reaktorkammern RK5 und RK6 werden unter Zugabe von Wasserdampf durch die jeweiligen Kanäle in die Reaktorkammern RK7 und RK8 geleitet. Dort findet der Hauptanteil der Wasser-Gas-Schift-Reaktion von CO und H<sub>2</sub>O zu CO<sub>2</sub> und H<sub>2</sub> statt, wobei ein Restanteil von CO verbleibt. Um den CO-Restanteil in CO<sub>2</sub> umzuwandeln, wird der Reaktorkammer RK7 eine Kette von Reaktorkammern RK9, RK11 und RK13 bzw.
- 10 der Reaktorkammer RK8 eine Kette von Reaktorkammern RK10, RK12 und RK14 nachgeschaltet. Die beiden Reaktorkammerketten RK9-RK11-RK13 und RK10-RK12-RK14 sind zweckmäßig so gestaltet, wie dies in der internationalen Patentanmeldung PCT/DE 01/02509 beschrieben ist. In jede der Reaktorkammern RK9 bis RK14 wird neben dem jeweiligen CO<sub>2</sub>/CO/H<sub>2</sub>-Gasgemisch Wasserdampf aus der Reaktorkammer RK1 und Luft zugemischt.
- 15 Dieses führt zu einer hochselektiven CO-Oxidation in den Reaktorkammern RK9 bis RK14, d.h. zu einer fast vollständigen Eliminierung des CO-Anteils entlang der Reaktorkammern RK9-RK11-RK13 bzw. RK10-RK12-RK14 bei gleichzeitiger Unterdrückung der Oxidation des Wasserstoffs. Die Produkte CO<sub>2</sub> und H<sub>2</sub> verlassen die Mikroaktoreinrichtung 70 durch die Gasauslässe 82 (vgl. Figur 8).
- 20 Die Reaktionen in den Reaktorkammern auf der rechten Seite der Grundplatte 71 in Figur 8 (selektive CO-Oxidation in den Reaktorkammern RK9 bis RK14 und Wasser-Gas-Schift-Reaktion in den Reaktorkammern RK7 und RK8) sind exotherm. Dieses gilt in gleicher Weise teilweise für die Reaktionen in den Reaktorkammern RK5 und RK6. Demgegenüber sind die Reformierung von Methanol in den Reaktorkammern RK3 und RK4 und teilweise die
- 25 Reaktionen in den Reaktorkammern RK5 und RK6 endotherm, benötigen also Wärme. Ebenso muß für die Verdampfung von Methanol und Wasser in den Reaktorkammern RK1 und RK2 Wärme zugeführt werden. Um eine optimierte Wärmebilanz zu erhalten, sind oberhalb und unterhalb der Grundplatten 71 bzw. 72 Kühlplatten 73 bzw. 74 vorgesehen (vgl. Figur 7), die so gestaltet sind, daß ein Wärmefluß  $\Phi$  von den Orten der exothermen Reaktionen zu den
- 30 Orten endothermen Reaktionen und Verdampfungsprozessen erfolgt. Figur 9 zeigt als Beispiel die Kühlplatte 74 in Draufsicht mit Kühlplattenbereichen KP1, ..., KP14, die unterhalb der Mikroaktorkammern RK1 bis RK14 in der Grundplatte 72 angeordnet sind. Der Wärmefluß  $\Phi$  ist mit Hilfe von Pfeilen 90 angedeutet.

Bei einer vorteilhaften Ausführung kann vorgesehen sein, die Gase in den Kanälen 80 so aneinander vorbei zu leiten, daß die Energie durch Wärmeaustausch von den exothermen zu den endothermen Reaktionen übergeführt wird. Dies wird beispielsweise mittels einer verdrehten Anordnung der Reaktorkammern RK1-RK14 in den Grundplatten 71 bzw. 72 erreicht.

- 5 Um das Mikroreaktornetzwerk auf einer vorgegebenen Grundtemperatur zu halten, ist es bei den Baumaßen des Labormusters erforderlich, für dieses eine externe Grundheizung einzusetzen. Figur 10 zeigt die Heizplatte 76 in Draufsicht. Eine Heizschnur 100 ist um Heizplattenbereiche HP1, ..., HP14, die in der Heizplatte 76 unterhalb der Mikroreaktorkammern RK1-RK14 in der Grundplatte 72 angeordnet sind, derart gelegt, daß die Mikroreaktorkammern
- 10 RK1-RK14 von unten beheizt werden. Die Heizplatte 75 ist wie die Heizplatte 76 ausgestaltet und oberhalb der Kühlplatte 73 zum Beheizen der Reaktorkammern RK1-RK14 in der Grundplatte 71 von oben angeordnet (vgl. Figur 7).

- Zusätzlich zur Basisheizung der Grundplatten 71, 72 mit Hilfe der Heizplatten 75 bzw. 76 kann jede Reaktorkammer RK1-RK14 individuell beheizt werden, so daß die Temperatur in
- 15 der jeweiligen Reaktorkammer über der Basistemperatur der Grundplatte 71 bzw. 72 liegen kann. Bei der Mikroaktoreinrichtung 70 werden hierzu vierzehn Heizpatronen verwendet. Neben der Temperatur am Kopf jeder Heizpatrone wird mit einem zusätzlichen Temperatursensor die Temperatur in den Reaktorräumen der Reaktoren R1 bis R14 individuell gemessen. Die hierbei erhaltenen Daten werden von den einzelnen Temperatursensoren abgegriffen, mit
- 20 Hilfe einer Steuereinrichtung (nicht dargestellt) verarbeitet und zum Nachregeln der Temperatur über die individuelle Heizung der Reaktorkammern RK1 bis RK14 genutzt.

- In einer vorteilhaften Ausführungsform mit verkleinerten Maßen können anstelle der Heizpatronen Heizdrähte verwendet werden, die mit einem Katalysatormaterial beschichtet sind. Hierdurch kann Energie eingespart und die Basisheizung der Grundplatte 71 bzw. 72 auf eine
- 25 niedrigere Temperatur abgesenkt werden. Außerdem ist eine noch bessere Bilanz des Wärmeaustauschs zu erwarten.

- Die in der vorstehenden Beschreibung, den Ansprüchen und der Zeichnung offenbarten Merkmale der Erfindung können sowohl einzeln als auch in beliebiger Kombination für die Verwirklichung der Erfindung in ihren verschiedenen Ausführungsformen von Bedeutung
- 30 sein.

### Ansprüche

1. Verfahren zum katalytischen Reformieren von Kohlenwasserstoffen oder Alkoholen zu Wasserstoff in mehreren Teilreaktionen  $T_k$  ( $k=1, 2, \dots$ ), dadurch gekennzeichnet, daß die mehreren Teilreaktionen  $T_k$  einzeln und/oder in Kombinationen von wenigstens zwei der mehreren Teilreaktionen  $T_k$  in einem Mikroreaktornetzwerk mit Mikroreaktoren  $R_n$  ( $n=1, 2, \dots$ ) und zwischen den Mikroreaktoren  $R_n$  ausgebildeten Kanälen  $K_{mj}$  ( $m=1, 2, \dots; j=2, 3, \dots$ ) ausgeführt werden, wobei durch wenigstens einen Teil der Kanäle  $K_{mj}$  Ausgangsstoffe und/oder Reaktionsprodukte der mehreren Teilreaktionen  $T_k$  zwischen Reaktorräumen  $RR_p$  ( $p=1, 2, \dots$ ) der Mikroreaktoren  $R_n$  transportiert werden, und daß Prozeßverläufe der mehreren Teilreaktionen  $T_k$  in dem Mikroreaktornetzwerk mit Hilfe von Prozeßsteuermitteln zum Steuern von Prozeßparametern gesteuert werden.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Prozeßsteuermittel Regelventile  $V_{mj}$  ( $m=1, 2, \dots; j=2, 3, \dots$ ) in dem wenigstens einen Teil der Kanäle  $K_{mj}$  umfassen, und daß der Transport der Ausgangsstoffe und/oder der Reaktionsprodukte der mehreren Teilreaktionen  $T_k$  durch den wenigstens einen Teil der Kanäle  $K_{mj}$  mit Hilfe des Betätigens der Regelventile  $V_{mj}$  geregelt wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß in einen oder in alle Kanäle  $K_{mj}$  zumindest ein weiterer Reaktionsstoff und/oder eine weitere Menge eines oder aller Ausgangsstoffe eingespeist wird, um die Prozeßparameter mittels einer Vorvermischung zu steuern.
4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß der weitere Reaktionsstoff zum Steuern der Prozeßparameter ein eingespeistes Gas ist.
5. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Prozeßparameter mit Hilfe der Prozeßsteuermittel gesteuert werden, um zumindest einen Teil der Teilreaktionen  $T_k$  fern von einem Reaktionsgleichgewicht auszuführen.

6. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß in einem Reaktorraum  $RR_x$  ( $1 \leq x \leq p$ ) eines Mikroreaktors  $R_x$  ( $1 \leq x \leq n$ ) ein ergänzender Reaktionsstoff erzeugt, durch einen oder mehrere der Kanäle ( $K_{mj}$ ) von dem Reaktorraum  $RR_x$  zu mindestens einem anderen Reaktorraum  $RR_y$  ( $1 \leq y \leq p$ ,  $x \neq y$ ) übertragen und in dem anderen Reaktorraum  $RR_y$  verarbeitet wird.
7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß der zusätzliche Reaktionsstoff Wasserdampf für eine Dampfreformierung in dem mindestens einen anderen Reaktorraum  $RR_y$  ist.
8. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß über wenigstens einen der Kanäle  $K_{mj}$  eine Rückkopplung eines Reaktionsprodukts von einem der Mikroreaktoren  $R_n$  auf einen anderen der Mikroreaktoren  $R_n$  ausgeführt wird.
9. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß in mehreren der Mikroreaktoren  $R_n$  eine der Teilreaktionen  $T_k$  parallel ausgeführt wird.
10. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Prozeßsteuermittel eine Temperaturregeleinrichtung umfassen, und daß die Reaktorräume  $RR_p$  mit Hilfe der Temperaturregeleinrichtung getrennt voneinander beheizt und/oder gekühlt werden.
11. Verfahren nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß eine Regelung der Temperaturregeleinrichtung in Abhängigkeit von einer Temperaturmessung in einer Katalysatorschicht in den Reaktorräumen  $RR_p$  ausgeführt wird.
12. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Mikroreaktoren  $R_n$  in einem Basisblock ausgebildet sind, und daß der Basisblock zum Heizen und/oder zum Kühlen der Mikroreaktoren  $R_n$  mit Hilfe einer Basisblock-Temperaturregeleinrichtung vorgeheizt und/oder vorgekühlt wird.

13. Vorrichtung zum katalytischen Reformieren von Kohlenwasserstoffen oder Alkoholen zu Wasserstoff in mehreren Teilreaktionen  $T_k$  ( $k=1, 2, \dots$ ), gekennzeichnet durch ein Mikroreaktornetzwerk mit Mikroreaktoren  $R_n$  ( $n=1, 2, \dots$ ), die jeweils wenigstens einen Reaktorraum  $RR_p$  ( $p=1, 2, \dots$ ) aufweisen, und zwischen den Mikroreaktoren  $R_n$  ausgebildeten Kanälen  $K_{mj}$  ( $m=1, 2, \dots; j=1, 2, \dots$ ) zum Transport von Ausgangsstoffen und/oder Reaktionsprodukten der mehreren Teilreaktionen  $T_k$  zwischen den Reaktorräumen  $RR_p$  der Mikroreaktoren ( $R_1 \dots R_n$ ) und Prozeßsteuermitteln zum Steuern von Prozeßparametern mehreren Teilreaktionen  $T_k$ .
- 10 14. Vorrichtung nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, daß zumindest ein Teil der Mikroreaktoren  $R_n$  als eine lineare Kette aufeinanderfolgender Mikroreaktoren angeordnet sind.
- 15 15. Vorrichtung nach Anspruch 13 oder 14, dadurch gekennzeichnet, daß zumindest ein anderer Teil der Mikroreaktoren  $R_n$  wechselseitig miteinander über die Kanäle  $K_{mj}$  verbunden ist, so daß jeder Mikroreaktor des anderen Teils der Mikroreaktoren  $R_n$  mit jedem weiteren Mikroreaktor des anderen Teils der Mikroreaktoren  $R_n$  über die Kanäle  $K_{mj}$  in Verbindung steht.
- 20 16. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 13 bis 15, dadurch gekennzeichnet, daß zumindest in einem Teil der Reaktorräume  $RR_p$  jeweils ein Katalysator angeordnet ist.
- 25 17. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 13 bis 16, dadurch gekennzeichnet, daß zumindest in einem Teil der Kanäle  $K_{mj}$  jeweils eine Gaszuführung zum Einspeisen eines Gases vorgesehen ist.
- 30 18. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 13 bis 17, dadurch gekennzeichnet, daß in den Kanälen  $K_{mj}$  jeweils eine Regelvorrichtung zur Durchflußregelung vorgesehen ist.
19. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 13 bis 18, dadurch gekennzeichnet, daß das Mikroreaktornetzwerk in einem Basisblock ausgebildet ist.



20. Vorrichtung nach Anspruch 19, dadurch gekennzeichnet, daß der Basisblock eine Temperaturregeleinrichtung zum Heizen/Kühlen des Mikroreaktornetzwerks aufweist.
- 5 21. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 13 bis 20, gekennzeichnet durch einen Reaktorblock mit Mikroreaktoren  $R_1 \dots R_x$  ( $x < p$ ) zum Reformieren von Kohlenwasserstoffen oder Alkoholen und einen nachgeschalteten Reaktorblock mit Mikroreaktoren  $R_{x+1} \dots R_p$  zur selektiven CO-Oxidation.
- 10 22. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 13 bis 21, dadurch gekennzeichnet, daß das Mikroreaktornetzwerk äußere Abmessungen von einigen Zentimetern aufweist.

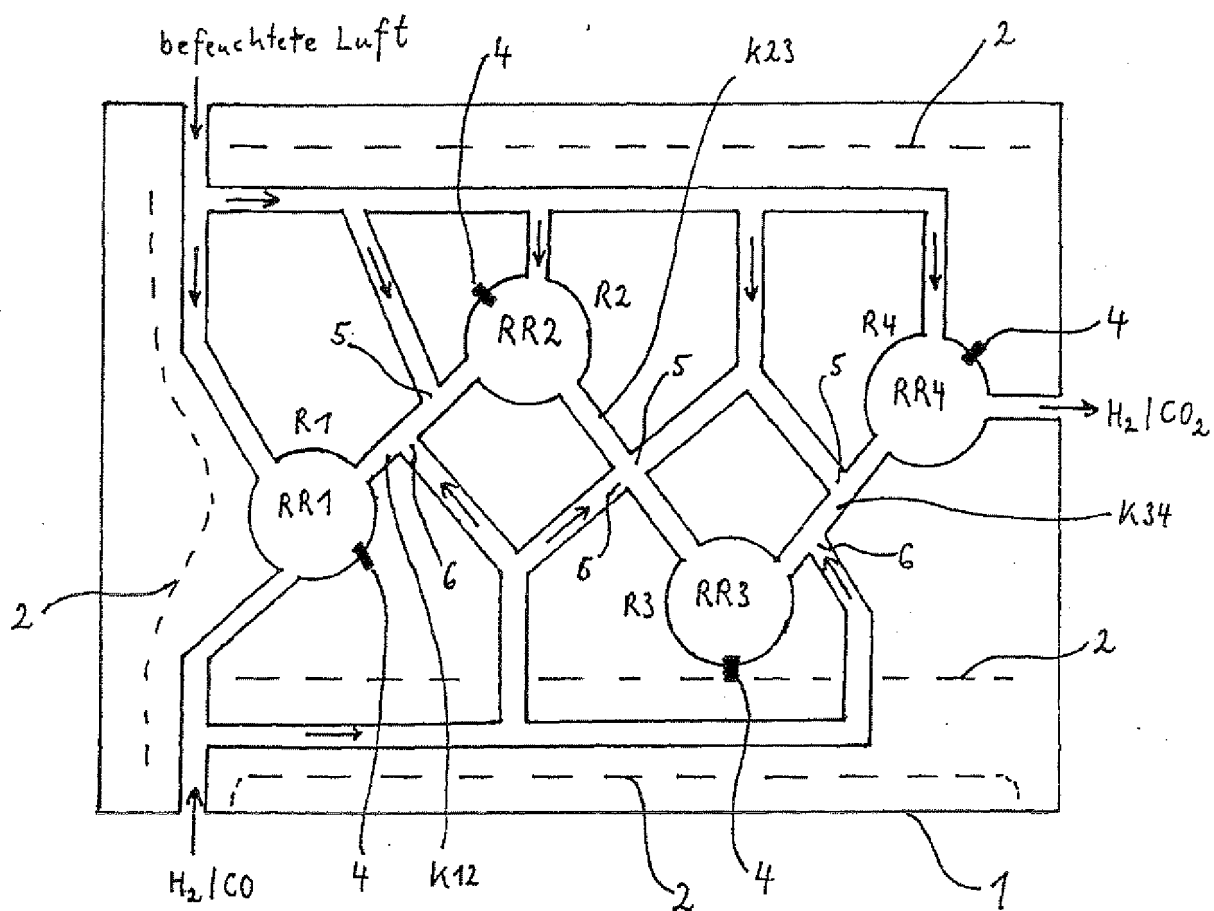


Fig. 1

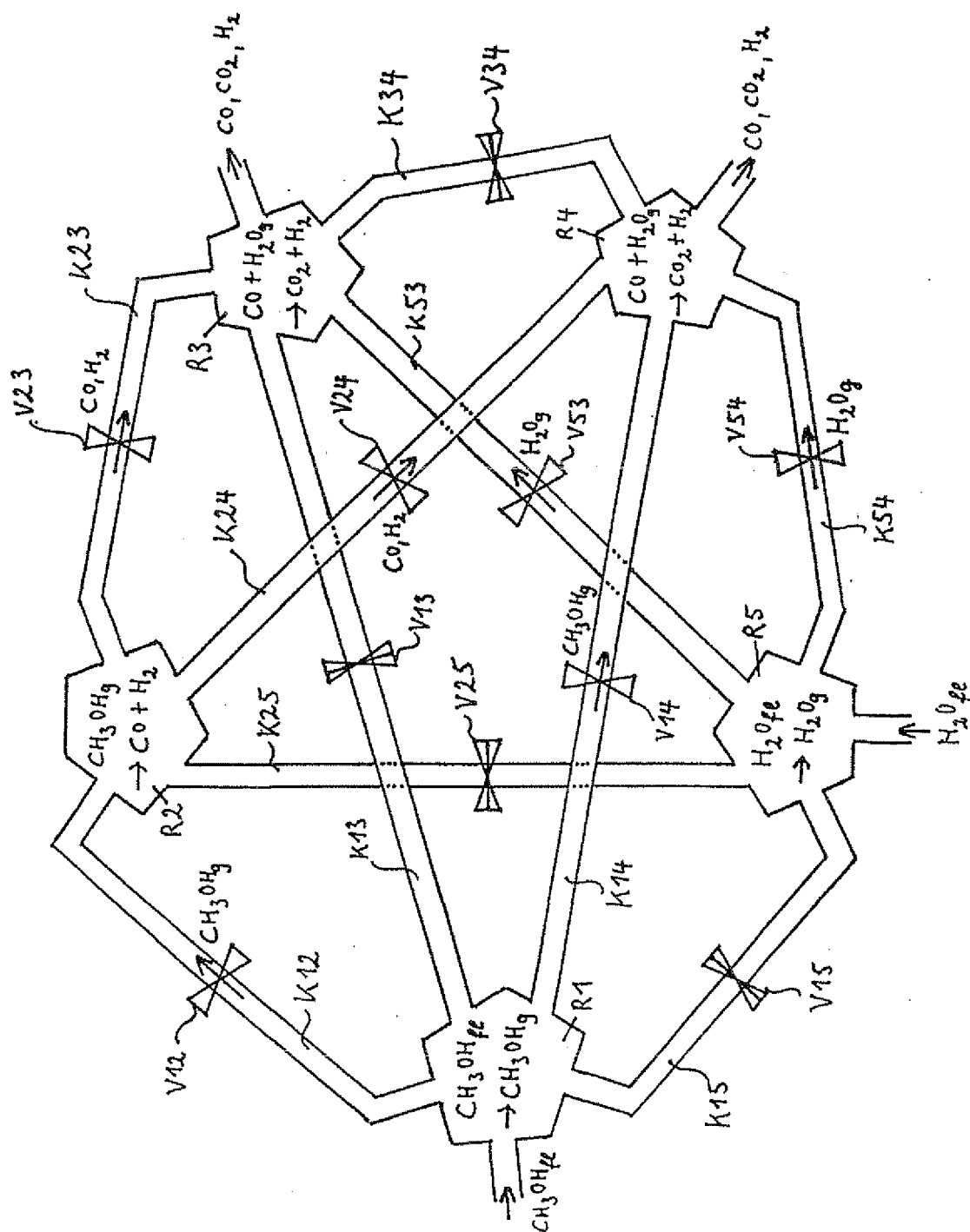


Fig. 2

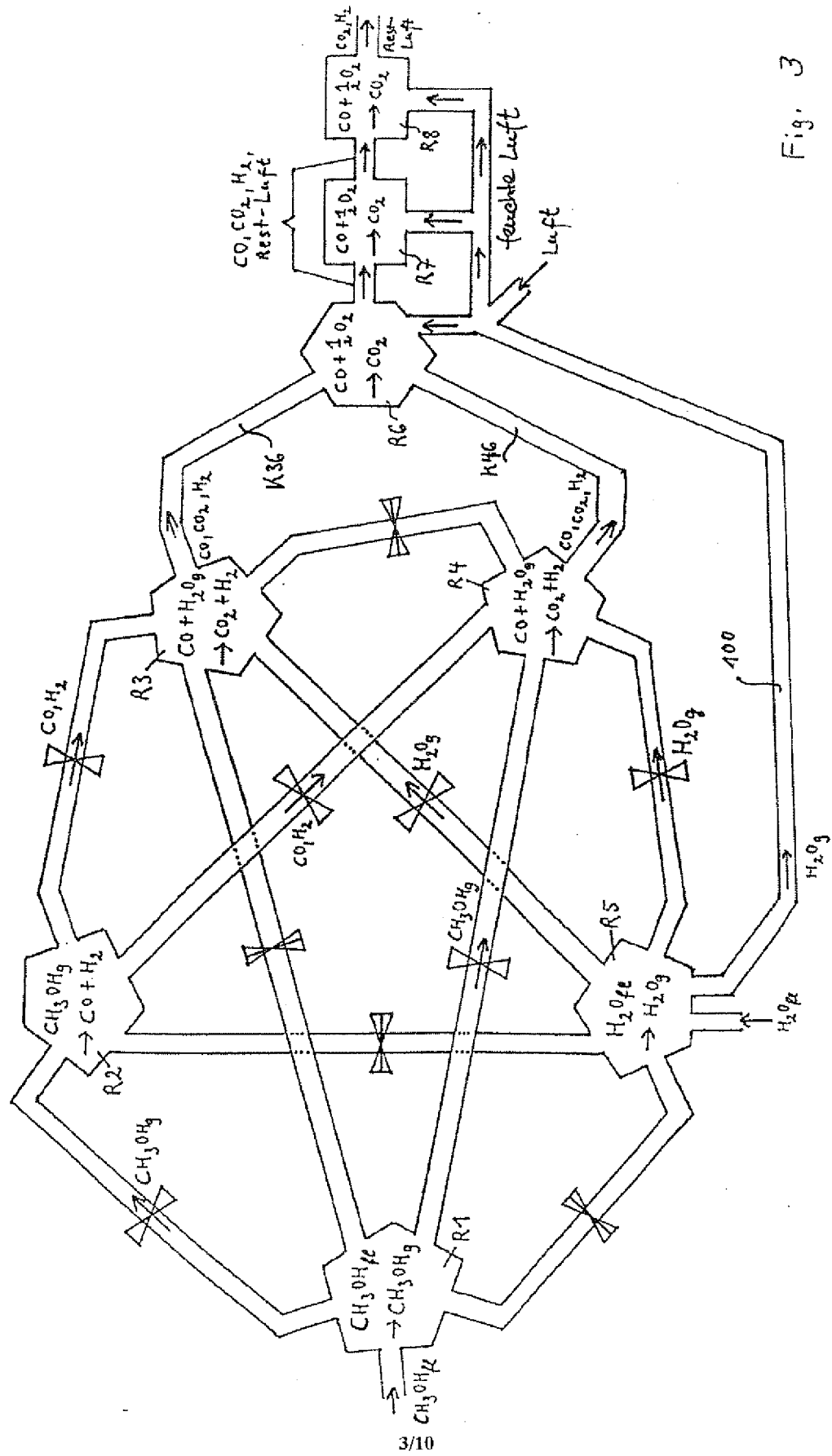
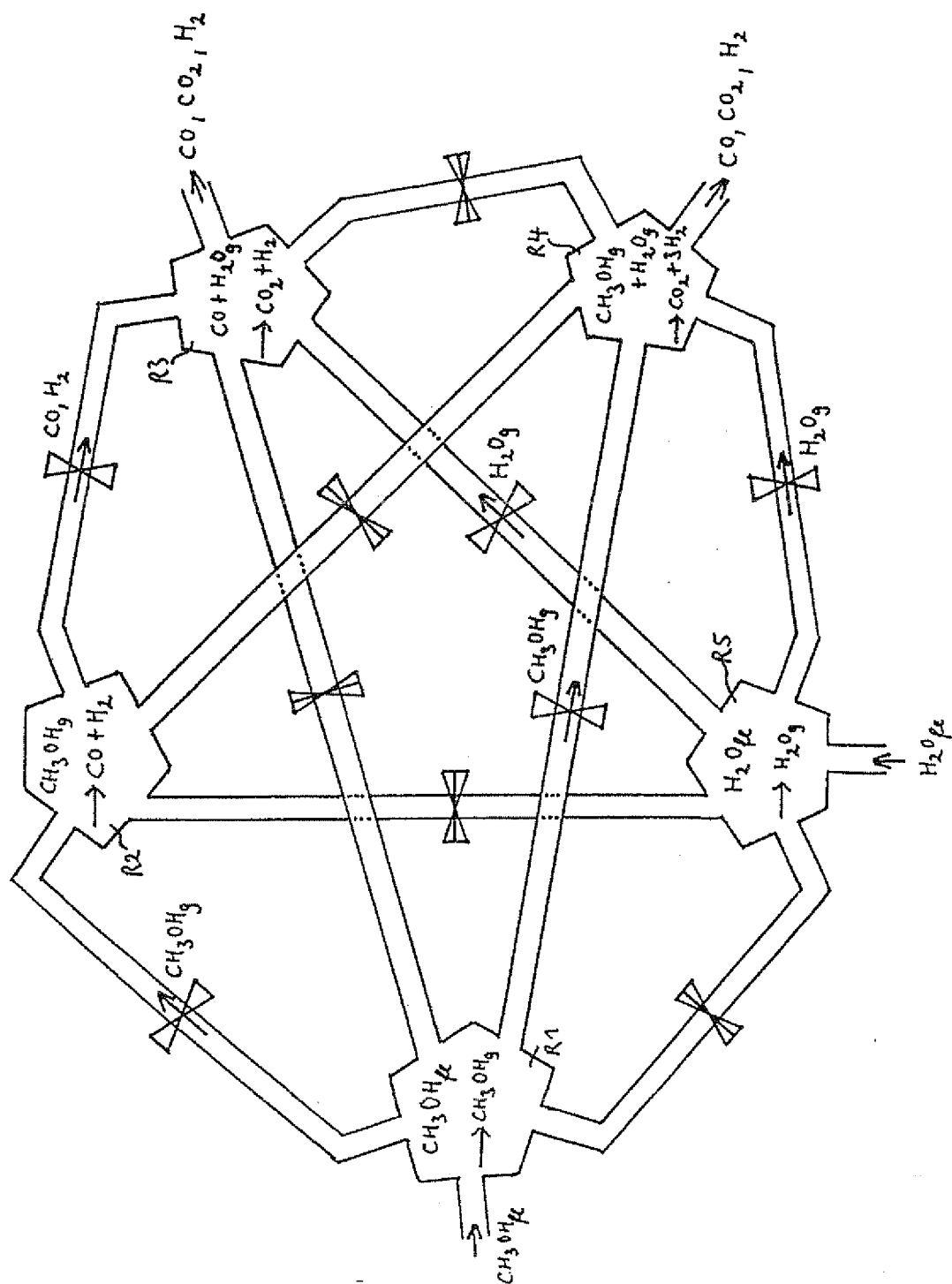
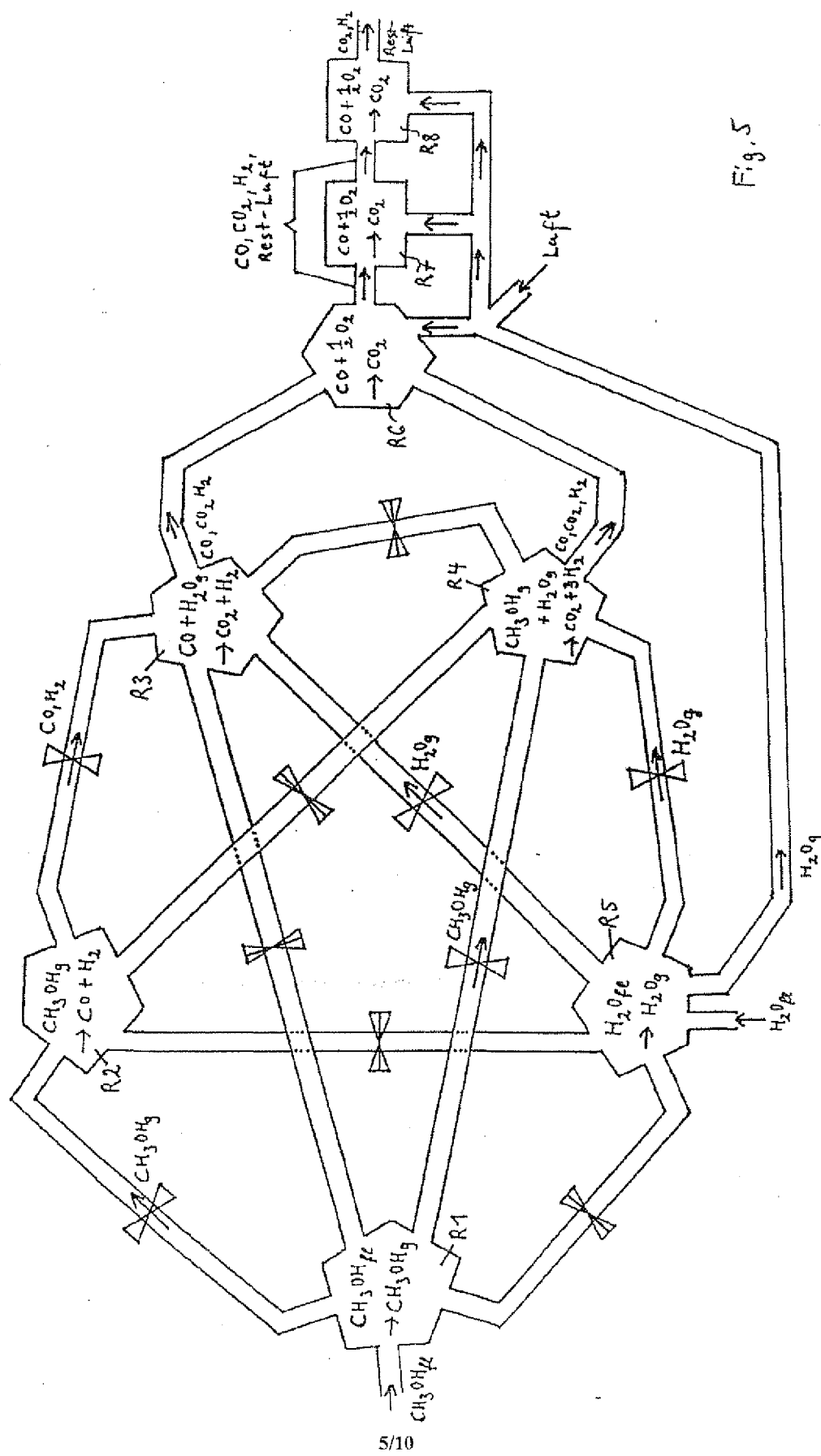


Fig. 3

Fig. 4





5. 8. 11

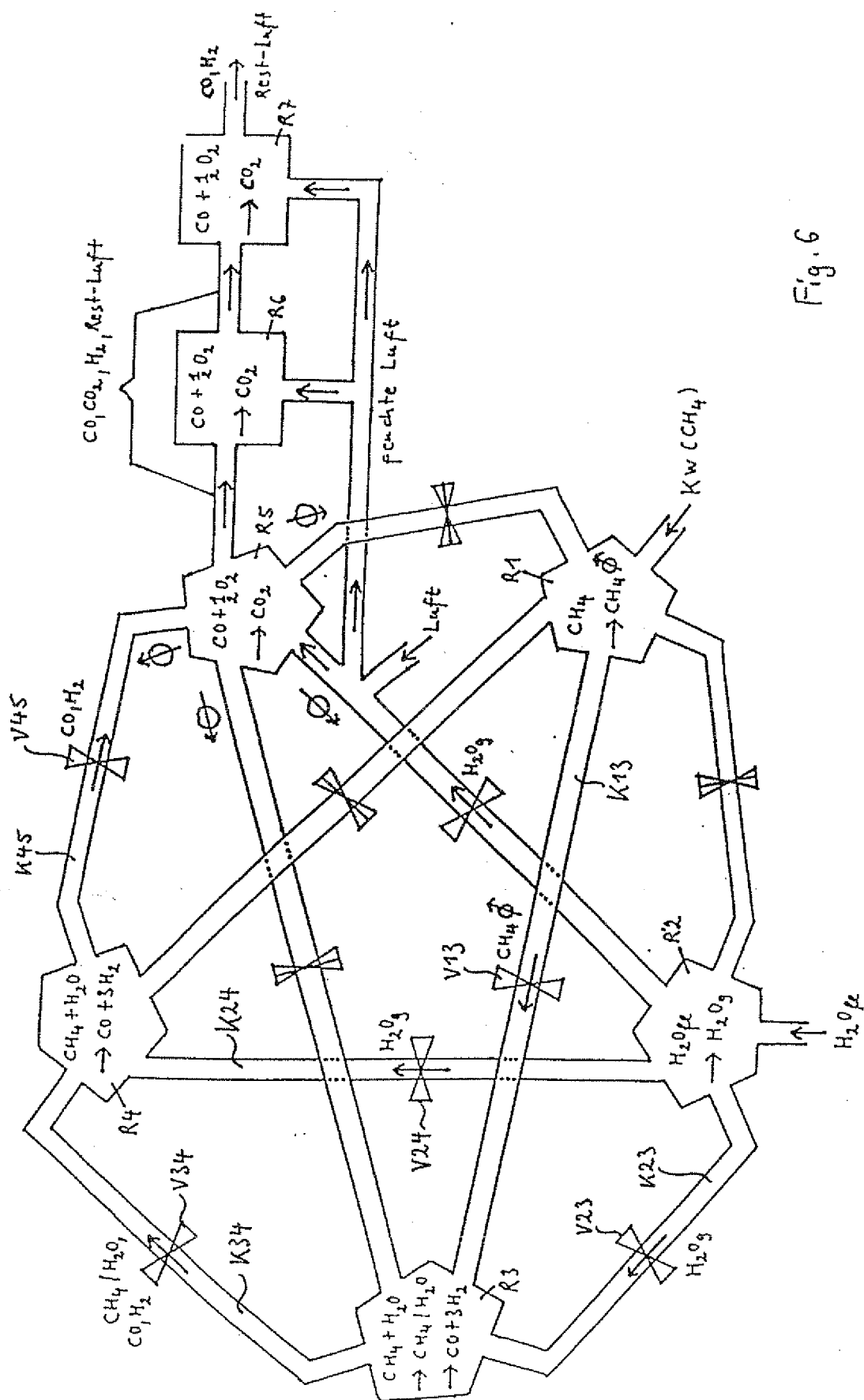


Fig. 6

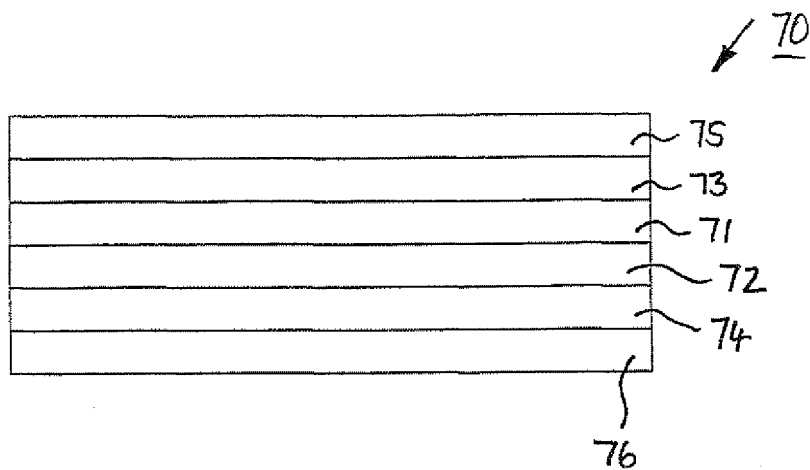


Fig. 7



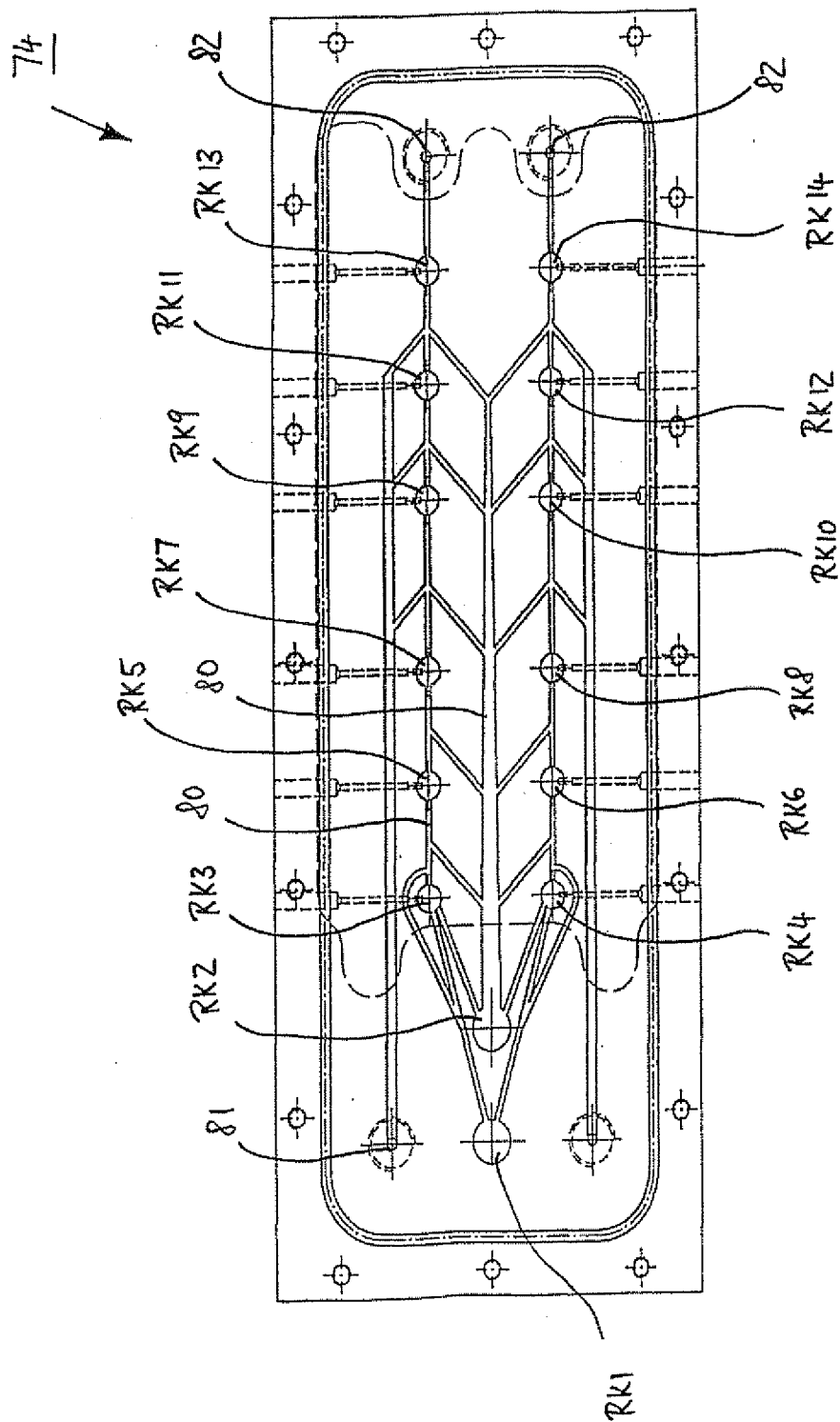


Fig. 8

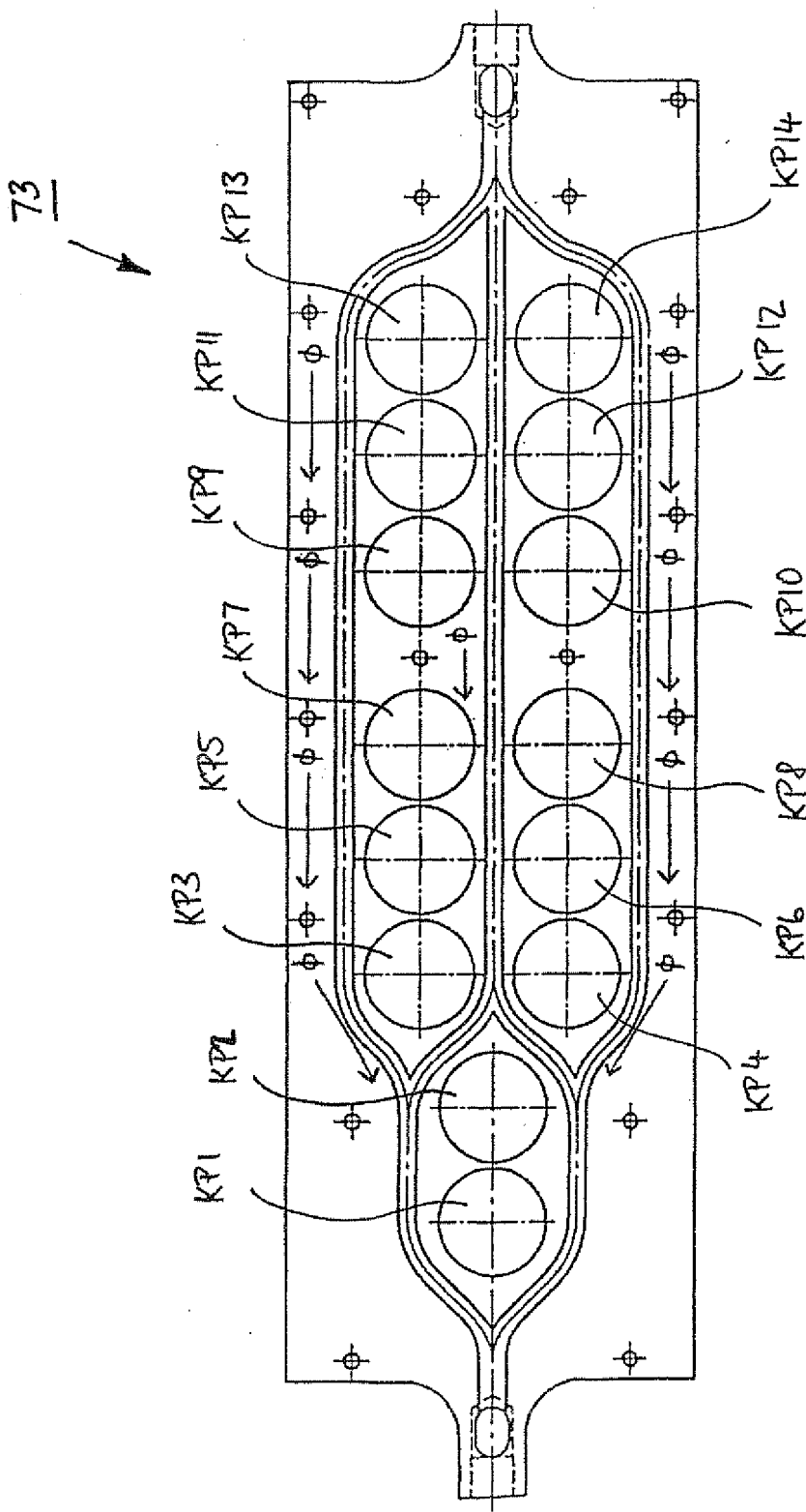


Fig. 9

76

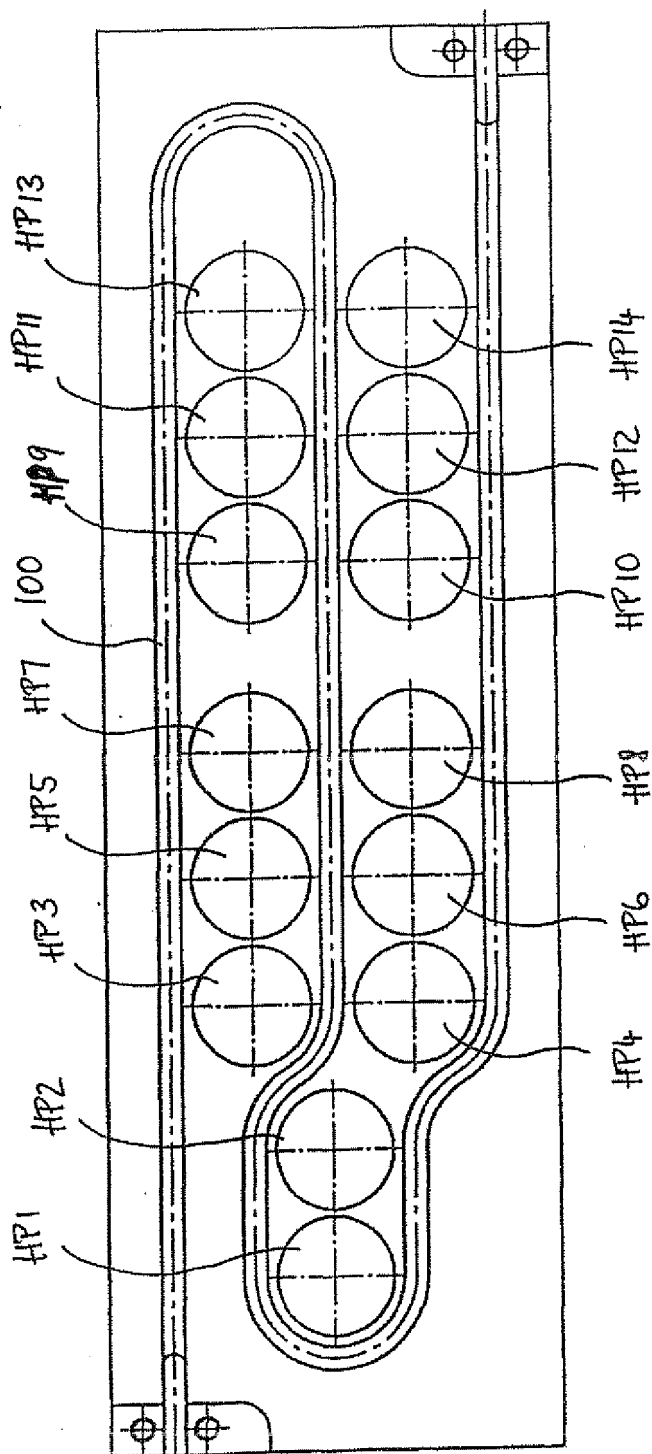


Fig. 10

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

In national Application No  
PCT/DE 02/01184

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 B01J19/00 C01B3/32 C01B3/38 C01B3/48 C01B3/58

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 B01J C01B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, INSPEC, COMPENDEX

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category * | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages  | Relevant to claim No.                  |
|------------|---|--|
| P,X        | <p>WO 02 02224 A (PLATH PETER JOERG ;MIR CHEM GMBH (DE)) 10 January 2002 (2002-01-10)</p> <p>page 1, line 6 - line 7<br/>page 1, line 24 - line 28<br/>page 3, line 28 -page 4, line 3<br/>page 4, line 9 - line 14<br/>page 5, line 20 -page 6, line 12<br/>figures 1,3</p> <p>-----<br/>-/-</p> | <p>1,2,10,<br/>13,14,<br/>16,17,22</p> |

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

## \* Special categories of cited documents:

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- \*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- \*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- \*Z\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

14 August 2002

Date of mailing of the international search report

28/08/2002

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5618 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Harf-Bapin, E

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

In International Application No.  
PCT/DE 02/01184

| C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT |  |                            |
|--|--|----------------------------|
| Category *   | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages   | Relevant to claim No.      |
| X  | <p>US 5 811 062 A (BIRMINGHAM JOSEPH G ET AL) 22 September 1998 (1998-09-22)</p> <p>column 1, line 14 - line 20<br/>column 4, line 52 - line 60<br/>column 5, line 41 - line 50<br/>column 9, line 66 - column 11, line 22<br/>column 14, line 19 - line 27<br/>figures 9,15</p> | 1,9,13,<br>14,16,<br>21,22 |
| P,A  | <p>WO 01 95237 A (BATTELLE MEMORIAL INSTITUTE) 13 December 2001 (2001-12-13)</p> <p>page 1, line 25 -page 2, line 4<br/>page 23, line 17 -page 26, line 5<br/>page 30, line 22 -page 31, line 12<br/>page 34, line 1 -page 35, line 17<br/>figures 4,5,10,15A-15E</p>            | 1,13,16,<br>22             |
| A  | <p>DE 39 26 466 A (MESSERSCHMITT BOELKOW BLOHM) 14 February 1991 (1991-02-14)</p> <p>the whole document</p>  | 13                         |
| A  | <p>EP 0 861 802 A (ENGINEERING ADVANCEMENT ASS OF ;MITSUBISHI ELECTRIC CORP (JP)) 2 September 1998 (1998-09-02)</p> <p>the whole document</p>  | 1,13                       |

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/DE 02/01184

| Patent document<br>cited in search report |   | Publication<br>date | Patent family<br>member(s) | Publication<br>date |
|---|---|---------------------|----------------------------|---------------------|
| WO 0202224                                | A | 10-01-2002          | DE 10032059 A1             | 17-01-2002          |
|   |   |                     | AU 8170701 A               | 14-01-2002          |
|   |   |                     | WO 0202224 A2              | 10-01-2002          |
| US 5811062                                | A | 22-09-1998          | US 5611214 A               | 18-03-1997          |
|   |   |                     | AU 706870 B2               | 24-06-1999          |
|   |   |                     | AU 1073497 A               | 07-05-1997          |
|   |   |                     | BR 9611049 A               | 28-12-1999          |
|   |   |                     | EP 0862493 A1              | 09-09-1998          |
|   |   |                     | JP 2000506432 T            | 30-05-2000          |
|   |   |                     | NZ 323724 A                | 26-05-2000          |
|   |   |                     | US 2002059869 A1           | 23-05-2002          |
|   |   |                     | US 6126723 A               | 03-10-2000          |
|   |   |                     | WO 9714497 A1              | 24-04-1997          |
|   |   |                     | US 6352577 B1              | 05-03-2002          |
|   |   |                     | US 6129973 A               | 10-10-2000          |
|   |   |                     | AT 184101 T                | 15-09-1999          |
|   |   |                     | DE 69511875 D1             | 07-10-1999          |
|   |   |                     | DE 69511875 T2             | 30-03-2000          |
|   |   |                     | EP 0772756 A1              | 14-05-1997          |
|   |   |                     | ES 2136297 T3              | 16-11-1999          |
|   |   |                     | JP 10503884 T              | 07-04-1998          |
|   |   |                     | WO 9604516 A1              | 15-02-1996          |
| WO 0195237                                | A | 13-12-2001          | AU 6526201 A               | 17-12-2001          |
|   |   |                     | WO 0195237 A2              | 13-12-2001          |
| DE 3926466                                | A | 14-02-1991          | DE 3926466 A1              | 14-02-1991          |
| EP 0861802                                | A | 02-09-1998          | JP 3129670 B2              | 31-01-2001          |
|   |   |                     | JP 10236802 A              | 08-09-1998          |
|   |   |                     | CA 2229948 A1              | 28-08-1998          |
|   |   |                     | EP 0861802 A2              | 02-09-1998          |
|   |   |                     | US 6159434 A               | 12-12-2000          |

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/DE 02/01184

## A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 B01J19/00 C01B3/32 C01B3/38 C01B3/48 C01B3/58

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 B01J C01B

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, INSPEC, COMPENDEX

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

| Kategorie* | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile   | Betr. Anspruch Nr.                     |
|------------|--|--|
| P,X        | <p>WO 02 02224 A (PLATH PETER JOERG ;MIR CHEM GMBH (DE)) 10. Januar 2002 (2002-01-10)</p> <p>Seite 1, Zeile 6 - Zeile 7<br/> Seite 1, Zeile 24 - Zeile 28<br/> Seite 3, Zeile 28 -Seite 4, Zeile 3<br/> Seite 4, Zeile 9 - Zeile 14<br/> Seite 5, Zeile 20 -Seite 6, Zeile 12<br/> Abbildungen 1,3</p> <p style="text-align: center;">---<br/>-/--</p> | <p>1,2,10,<br/>13,14,<br/>16,17,22</p> |



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

\*A\* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

\*E\* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

\*L\* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

\*O\* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

\*P\* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

\*T\* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

\*X\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

\*Y\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

\*S\* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

14. August 2002

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

28/08/2002

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5816 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel: (+31-70) 340-2040, Tx: 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Beauftragter

Harf-Bapin, E

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

b) onales Aktenzeichen

PCT/DE 02/01184

| C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN |   |                            |
|--|---|----------------------------|
| Kategorie*   | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile  | Betr. Anspruch Nr.         |
| X  | <p>US 5 811 062 A (BIRMINGHAM JOSEPH G ET AL) 22. September 1998 (1998-09-22)</p> <p>Spalte 1, Zeile 14 - Zeile 20<br/>           Spalte 4, Zeile 52 - Zeile 60<br/>           Spalte 5, Zeile 41 - Zeile 50<br/>           Spalte 9, Zeile 66 - Spalte 11, Zeile 22<br/>           Spalte 14, Zeile 19 - Zeile 27<br/>           Abbildungen 9,15</p> <p>---</p> | 1,9,13,<br>14,16,<br>21,22 |
| P,A  | <p>WO 01 95237 A (BATTELLE MEMORIAL INSTITUTE) 13. Dezember 2001 (2001-12-13)</p> <p>Seite 1, Zeile 25 -Seite 2, Zeile 4<br/>           Seite 23, Zeile 17 -Seite 26, Zeile 5<br/>           Seite 30, Zeile 22 -Seite 31, Zeile 12<br/>           Seite 34, Zeile 1 -Seite 35, Zeile 17<br/>           Abbildungen 4,5,10,15A-15E</p> <p>---</p>                 | 1,13,16,<br>22             |
| A  | <p>DE 39 26 466 A (MESSERSCHMITT BOELKOW BLOHM) 14. Februar 1991 (1991-02-14)</p> <p>das ganze Dokument</p> <p>---</p>  | 13                         |
| A  | <p>EP 0 861 802 A (ENGINEERING ADVANCEMENT ASS OF ;MITSUBISHI ELECTRIC CORP (JP))</p> <p>2. September 1998 (1998-09-02)</p> <p>das ganze Dokument</p> <p>-----</p>  | 1,13                       |



# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/DE 02/01184

| Im Recherchenbericht<br>angeführtes Patentdokument | Datum der<br>Veröffentlichung | Mitglied(er) der<br>Patentfamilie | Datum der<br>Veröffentlichung |
|--|-------------------------------|-----------------------------------|-------------------------------|
| WO 0202224 A                                       | 10-01-2002                    | DE 10032059 A1                    | 17-01-2002                    |
|  |                               | AU 8170701 A                      | 14-01-2002                    |
|  |                               | WO 0202224 A2                     | 10-01-2002                    |
| US 5811062 A                                       | 22-09-1998                    | US 5611214 A                      | 18-03-1997                    |
|  |                               | AU 706870 B2                      | 24-06-1999                    |
|  |                               | AU 1073497 A                      | 07-05-1997                    |
|  |                               | BR 9611049 A                      | 28-12-1999                    |
|  |                               | EP 0862493 A1                     | 09-09-1998                    |
|  |                               | JP 2000506432 T                   | 30-05-2000                    |
|  |                               | NZ 323724 A                       | 26-05-2000                    |
|  |                               | US 2002059869 A1                  | 23-05-2002                    |
|  |                               | US 6126723 A                      | 03-10-2000                    |
|  |                               | WO 9714497 A1                     | 24-04-1997                    |
|  |                               | US 6352577 B1                     | 05-03-2002                    |
|  |                               | US 6129973 A                      | 10-10-2000                    |
|  |                               | AT 184101 T                       | 15-09-1999                    |
|  |                               | DE 69511875 D1                    | 07-10-1999                    |
|  |                               | DE 69511875 T2                    | 30-03-2000                    |
|  |                               | EP 0772756 A1                     | 14-05-1997                    |
|  |                               | ES 2136297 T3                     | 16-11-1999                    |
|  |                               | JP 10503884 T                     | 07-04-1998                    |
|  |                               | WO 9604516 A1                     | 15-02-1996                    |
| WO 0195237 A                                       | 13-12-2001                    | AU 6526201 A                      | 17-12-2001                    |
|  |                               | WO 0195237 A2                     | 13-12-2001                    |
| DE 3926466 A                                       | 14-02-1991                    | DE 3926466 A1                     | 14-02-1991                    |
| EP 0861802 A                                       | 02-09-1998                    | JP 3129670 B2                     | 31-01-2001                    |
|  |                               | JP 10236802 A                     | 08-09-1998                    |
|  |                               | CA 2229948 A1                     | 28-08-1998                    |
|  |                               | EP 0861802 A2                     | 02-09-1998                    |
|  |                               | US 6159434 A                      | 12-12-2000                    |